

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003254 A1

(51) 国際特許分類: C23C 26/00, H01J 29/02

(MATSUO, Sachio) [JP/JP]; 〒569-1026 大阪府 高槻市
緑が丘 1 丁目 1 2-8 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008077

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)

(74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE, Shoichi); 〒103-0023 東
京都 中央区 日本橋本町 4 丁目 4 番 2 号 東山ビル
Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-189867 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP
特願2002-189868 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP
特願2002-189869 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属
建材株式会社 (SUMITOMO METAL STEEL PROD-
UCTS INC.) [JP/JP]; 〒660-0891 兵庫県 尼崎市 扶桑町
1 番 2 1 号 Hyogo (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山中 慶一
(YAMANAKA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒590-0137 大阪
府 堺市 城山台 3 丁 1 番 2-405 Osaka (JP). 阪
本 尚生 (SAKAMOTO, Hisao) [JP/JP]; 〒637-0093 奈
良県 五條市 田園 1-2-8 Nara (JP). 小林 健一郎
(KOBAYASHI, Kenichiro) [JP/JP]; 〒596-0044 大阪府
岸和田市 西之内町 4 1-3 1 Osaka (JP). 松尾 左千夫添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: INNER MAGNETIC SHIELD MATERIAL FOR CATHODE RAY TUBE AND PROCESS FOR PRODUCING THE
SAME

(54) 発明の名称: 陰極線管用インナー磁気シールド素材とその製造方法

(57) Abstract: An inner magnetic shield material for fabricating an inner magnetic shield to be disposed in a color cathode ray tube,
which comprises a steel strip having at least one major surface thereof provided with a coating of organic resin composed essentially
of C and H, or C, H and O, or C, H, O and N, and wherein the steel strip on its surface exhibits a surface roughness (Ra) of 0.2 to 3
 μm and the thickness (T) of the organic resin coating is in the range of 0.1 to 6 μm . The ratio of T/Ra is preferably in the range
of 0.2 to 4.0. The organic resin coating contains dispersed wax particles. The ratio (Φ /T) of wax average particle diameter (Φ) to
coating thickness (T) is in the range of 0.5 to 5, and the content of wax in the coating is in the range of 2 to 20% in terms of the
ratio of area occupied by wax when the coating surface is observed through an electron microscope. The organic resin coating may
contain one or both of (a) a total of 2 to 50 mass% of at least one coupling agent and (b) a total of 2 to 80 mass% of at least one metal
oxide selected from among SiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Ni-O, Zr-O, Cr_2O_3 and Al_2O_3 .(57) 要約: カラー受像管内に設置されるインナー磁気シールドを製作するためのインナー磁気シールド素材は、鋼
帯の少なくとも一方の表面に、本質的に C、H または C、H、O または C、H、O、N からなる有機樹脂の被膜を
有し、鋼帯表面の表面粗さ Ra が 0.2~3 μm 、有機樹脂被膜の厚み T が 0.1~6 μm である。T/Ra の比は 0.2~4.0
の範囲内であることが好ましい。有機樹脂被膜はワックスの分散粒子を含有し、ワックスの平均粒径 ϕ と被膜厚み
T との比 ϕ /T が 0.5~5 であり、被膜中のワックスの含有量が、電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが
占める面積率が 2~20% となる量である。有機樹脂被膜は、(a) 合計 2~50 質量% の少なくとも 1 種のカップリング
剤、及び (b) 合計 2~80 質量% の SiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Ni-O, Zr-O, Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも 1 種の金属酸
化物、の一方又は両方を含有していてもよい。

明 細 書

陰極線管用インナー磁気シールド素材とその製造方法技術分野

本発明は、カラーテレビジョン、表示装置等として使用される陰極線管内に設置される部品である、インナー磁気シールド素材とその製造方法に関する。

背景技術

陰極線管（C R T）（ブラウン管とも呼ばれる）は、基本部品として、電子銃と、電子ビームを映像に変える蛍光面とから構成され、これらがパネル部材とファネル部材とを接合して形成されたガラス管内に収容されたものである。

カラー画像を表示できるC R T（カラー受像管）の側面には、電子ビームが地磁気により偏向されるのを防ぐため、磁気シールド部品（以下、単に磁気シールドという）が配置されている。この磁気シールドには、C R Tの内部に配置されたインナー磁気シールドとC R Tの外部に配置されたアウター磁気シールドとがある。

これらインナーおよびアウター磁気シールドの素材には、高透磁率や低保磁力といった磁気特性に加えて、プレス加工性、放熱性が求められる。通常は、冷延鋼帯、特にアルミキルド鋼、シリコンキルド鋼、またはアルミトレース鋼、シリコントレース鋼等の鋼帯が使用されている。アルミまたはシリコントレース鋼とは、AlまたはSi成分が検出限界以下である鋼のことである。

従来のインナー磁気シールド素材は、インナー磁気シールドの製造過程およびそのC R Tへの組み込み過程において下記の工程を経る：

- (1) 素材のプレス加工⇒ (2) 洗浄⇒ (3) 黒化处理⇒
- (4) ガラス管の封着⇒ (5) ガラス管の脱気。

プレス加工工程(1) では、インナー磁気シールド素材から打ち抜いた加工素材（ブランク）から、曲げ加工あるいは絞り加工によって、所定形状のインナー磁気シールドを組み立てる。その際に、スポット溶接が行われることが多い。

次の洗浄工程(2)は、素材に付着したごみ除去するとともに、素材に塗布された防錆油や潤滑油を除去(脱脂)するために行われる。

黒化工程(3)では、インナー磁気シールドを弱酸化性の高温雰囲気(約 550～590℃)で熱処理して、鋼表面に、黒化被膜と呼ばれる、マグネタイト(Fe_3O_4)主体の緻密な黒色の酸化鉄被膜を生成させる。

その後、封着工程(4)で、インナー磁気シールドと他の部品を、分割されていたCRT用ガラス管(パネル部材とファンネル部材)の内部に組み込んだ後、ガラス管を加熱して封着する。封着工程の加熱は、大気雰囲気(またはそれに近い雰囲気)中で、450℃前後のガラスの融点に近い高温に40分程度保持することにより行われる。

最後に脱気工程(5)で、封着したガラス管の内部を真空にする。この工程では、350℃程度の温度に保ちながら、ガラス管の内部をほぼ 10^{-5} Torrの真空度まで脱気する。この真空度は、管内のガスで電子線が散乱されないようにするために不可欠であり、CRTの性能を左右する。

工程(3)での黒化処理は、プレス加工で作製されたインナー磁気シールドを、これがCRT用ガラス管に組み込まれるまでの間、錆の発生を防止するよう保護する一次防錆が主な目的である。生成した黒化被膜は、一次防錆に加え、インナー磁気シールドの放熱性を高めたり、電子線の乱反射を防止する効果もある。

しかし、黒化処理は、鋼素材ではなく、プレス加工後の加工部材に施されるため、CRTの製造メーカー(即ち、磁気シールド素材のユーザー)側で実施される。素材に予め黒化処理を施しても、黒化被膜は密着性が悪いため、ユーザーが実施するプレス加工時に剥離し、必要な耐食性を得ることはできない。そのため、ユーザーが専用の小型の熱処理設備を設置して黒化処理を行うことになり、黒化処理はコストが高くなる。

コストが高い黒化処理を不要にするため、インナー磁気シールドの素材そのものに耐食性を付与することが試みられてきた。

例えば、特開平6-36702号公報には、冷延鋼帯に薄目付けのNiめっきを施した後、焼鈍して、めっきと鋼帯の界面にNi-Fe拡散層を形成した、インナー磁気シールド素材が提案されている。しかし、薄目付けのNiめっき後の焼鈍工程にお

いて、拡散層の厚みの制御が難しく、拡散が過度に起こると耐食性が著しく損なわれる。従って、この方法では、安定した品質の製品を製造することが困難である。

特開平 2-228466号公報には、連続焼鈍ラインの焼鈍雰囲気を制御することによって、鋼表面に予めFeO 主体の黒化被膜を形成したインナー磁気シールド素材が提案されている。しかし、FeO 質の被膜は非常に硬く、プレス加工金型を損傷させたり、磨耗により金型の寿命を縮めるといった問題がある。

特表2000-504472号公報には、鋼表面にクロム酸塩を被覆し、更に樹脂を塗布した潤滑鋼板を使用することで溶剤脱脂工程を省略する提案や、鋼表面に亜鉛めっきを施し、更にクロム酸塩および樹脂を塗布した潤滑鋼板を使用することで、溶剤脱脂工程と黒化处理を省略する提案がなされている。樹脂や被膜に関する具体的説明は全くない。

しかし、樹脂被膜を有する従来の潤滑処理鋼帯をインナー磁気シールド素材に転用しても、次に説明するように、満足できる品質のインナー磁気シールドを作製することはできない。

従来の潤滑処理鋼帯は、C R T内で使用することを想定しておらず、この用途には一般に樹脂被膜が厚すぎる。そのため、溶接性が不十分となり、インナー磁気シールド素材のユーザーが使用する出力の小さな溶接機では溶接不良を引き起こすことがある。

樹脂はガラス管の封着工程での大気加熱中に完全に燃焼分解させることが求められる。しかし、適切な樹脂種や被膜厚みを選択しないと、この時の樹脂の分解が不完全となったり、ガラス管内部でシールド部品から有害なガスが発生する原因となり、C R Tの性能に致命的な問題を引き起こす。

さらに、樹脂種の選択や樹脂を塗布する前の鋼帯表面の処理が適切でないと、封着工程でインナー磁気シールドが大気雰囲気下、高温に曝された時に、鋼表面にヘマタイト（赤錆）が生成する。このヘマタイトは、鋼表面から直立して成長した、厚みまたは径が1 μ m前後の葉状または針状結晶の形状をとり、ガスを吸着し易い。そのため、脱気工程でC R Tの適切な真空度の確保を困難にすることがある。また、この葉状または針状のヘマタイト（以下、葉状ヘマタイトと称す

る)は脱落し易く、脱落したヘマタイト粒子が電子銃に付着すると電子銃が破損する危険性がある。従って、封着工程で生成する酸化鉄被膜(スケール)が葉状ヘマタイトになるのは、CRTの寿命を縮めることから、インナー磁気シールド素材にとって許容できない。

このように、ユーザーによる黒化処理工程の省略を可能にするため予め耐食性を付与したインナー磁気シールド素材においては、制御が困難な焼鈍等の処理を行わずに製造でき、プレス加工が支障なく実施でき、プレス加工後も黒化処理に匹敵する十分な耐食性を示し(インナーシールド素材の保管中やガラス管の封着工程に至るまでの間の錆を防止でき)、封着工程では有害なガスの発生と葉状ヘマタイトの生成が防止された素材が今なお求められている。

インナー磁気シールドの組立てにおいては、深絞り加工といった過酷なプレス加工が適用されることがあるので、インナー磁気シールド素材には、円筒絞りのような深絞り加工が可能な、一段と優れたプレス加工性を備えることも求められている。

発明の開示

本発明は、上述した望ましい性能を有するインナー磁気シールド素材とその製造方法を提供するものである。

本発明は、鋼帯の少なくとも一方の表面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜を有する、カラー受像管内に設置されるインナー磁気シールドを製作するためのインナー磁気シールド素材に関する。

1側面において、本発明のインナー磁気シールド素材は、前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さ R_a が $0.2 \sim 3 \mu m$ 、前記有機樹脂被膜の厚み T が $0.1 \sim 6 \mu m$ 、 T/R_a の比が $0.2 \sim 4.0$ の範囲内である。

別の側面では、本発明のインナー磁気シールド素材は、前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さ R_a が $0.2 \sim 3 \mu m$ 、前記有機樹脂被膜の厚み T が $0.1 \sim 6 \mu m$ であり、この被膜はワックスの分散粒子を含有し、ワックスの平均粒径 ϕ と被膜厚み T との比 ϕ/T が $0.5 \sim 5$ であり、被膜中のワックスの含有量が、電子

顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が2～20%となる量である。

本発明のインナー磁気シールド素材は下記の1または2以上をさらに満たすことが好ましい。

- ・有機樹脂被膜が、(a) 合計2～50質量%の少なくとも1種のカップリング剤、及び(b) 合計2～80質量%の SiO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Ni-O 、 Zr-O 、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種の金属酸化物、の一方又は両方を含有する。

- ・有機樹脂は大気中450℃以下の加熱で燃焼分解するものである。

- ・鋼帯のSiおよびAl含有量（[Si]および[Al]、質量%）が下記条件を満たす：

$$[\text{Si}] \geq 0.02, 0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55, 0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.35.$$

- ・鋼帯が、有機樹脂被膜の下地として、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金の付着量 0.1～20 g/m² のめっき被膜を有する。

本発明により、冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯の少なくとも一方の表面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜を形成することからなるインナー磁気シールド素材の製造方法も提供される。

上記方法は、1側面において、前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さ R_a が0.2～3 μm 、前記有機樹脂被膜の厚み T が0.1～6 μm 、 T/R_a の比が0.2～4.0の範囲内である。

別の側面において、上記方法は、前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さ R_a が0.2～3 μm 、前記有機樹脂被膜の厚み T が0.1～6 μm であり、この有機樹脂被膜はワックスの分散粒子を含有し、ワックスの平均粒径 ϕ と被膜厚み T との比 ϕ/T が0.5～5であり、被膜中のワックスの含有量が、電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が2～20%となる量である。

本発明のインナー磁気シールド素材の製造方法は、下記の1または2以上をさらに満たすことが好ましい。

- ・有機樹脂被膜が、(a) 合計2～50質量%の少なくとも1種のカップリング剤、及び(b) 合計2～80質量%の SiO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Ni-O 、 Zr-O 、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種の金属酸化物、の一方又は両方を含有する。

- ・冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯に、前記被膜の形成前に、(1) 塩酸、硫酸、硝

酸、およびこれらの酸の2種以上の混酸から選ばれた酸、ならびに(2) Ni、Co、Fe、Zr、Sb、V、Mo、Wから選ばれた少なくとも1種の金属のイオンを含む酸性溶液、の一方または両方を塗布する前処理を施す。

・冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯に、前記被膜の形成前または前記前処理の後に、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金のめっきを施して、付着量 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のめっき被膜を形成する。

本発明はまた、上記インナー磁気シールド素材から、黒化処理を経ずに製作されたインナー磁気シールド、ならびにこのインナー磁気シールドを備えるカラー受像管も提供する。

本発明のインナー磁気シールド素材（以下、本発明材という）は、前述したインナー磁気シールドの製造からCRTへの組み込みに至る上記の一連の工程において、Niめっき、FeO被膜、または既存の潤滑被膜を有する、黒化処理不要の従来のインナー磁気シールド素材（以下、従来材という）、あるいは冷延鋼帯または熱延鋼帯（以下、裸鋼帯という）を黒化処理する場合に比べて、次のように有利な性質を示す。

(1) プレス加工工程

FeO被膜を有する従来材は、表面が非常に硬いため、金型寿命が短くなる。本発明材は、プレス加工性が良好であり、特に有機樹脂被膜がワックスを含有する場合には、一層優れたプレス加工性を示す。

(2) 洗浄工程

従来材のうち、NiめっきやFeO被膜を有するものは、被膜表面が多孔質で、油を吸着しやすいため、裸鋼帯と同じ洗浄条件では脱脂が不十分となる。インナー磁気シールド素材に塗布される防錆油や潤滑油はS、Cl、P等を含む成分を含有するため、脱脂が不十分であると、封着工程で腐食性のガスが発生し、CRT性能を損なう。本発明材は、表面が樹脂被膜で被覆されて平坦であるため、裸鋼帯と同等以上の良好な脱脂性を示す。

(3) 黒化処理工程

裸鋼帯では防錆性付与のために、高コストの黒化処理が必要である。本発明材は、プレス加工後に洗浄して防錆油を除去した後でも、黒化被膜に匹敵する耐食

性を有するため、黒化処理を省略できる。

(4) ガラス管の封着工程

本発明材を使用した場合、封着工程での加熱中に有機樹脂被膜が燃焼分解する。本発明材の有機樹脂被膜は、S、Cl、F等を含有する腐食性ガスを発生する恐れのある元素を含んでいないので、加熱中に樹脂被膜が燃焼分解して発生するガスが、CRTの性能を損なうことはない。

また、被膜の燃焼分解で発生するCO、CO₂およびH₂Oガスが、鋼帯表面近傍の酸素濃度を、マグネタイトが生成し易い濃度に保つ。本発明材を使用すると、後述するように、酸化が微視的に均一に進行し、鋼帯表面に黒化被膜に似たマグネタイト主体の黒い被膜が安定して生成する。この被膜は、黒化被膜と同様に、熱放射率を高くし、電子線の乱反射を防止する効果を発揮する。

従来材は、上記のいずれであっても、封着工程での加熱により、CRTの性能に悪影響を及ぼす葉状ヘマタイト（赤錆）が生成する可能性がある。本発明材では、鋼組成を適正化し、好ましくはさらに被膜の添加成分および／または前処理を併用することにより、葉状ヘマタイトの生成を防止できる。

(5) ガラス管の脱気工程

従来材では、封着工程で発生した葉状ヘマタイトにより、前述したように、脱気工程での真空度が不十分となることがあり、CRTの性能が不安定となる。また、葉状ヘマタイトの脱落に起因する電子銃破損の危険性もある。本発明材では、これらの問題が解消ないし著しく軽減される。

発明の実施の形態

以下に、本発明の各種実施形態について説明する。但し、本発明は、ここに説明した実施形態に限定されるものではなく、各種の変更が可能である。以下の説明において、％は特に指定しない限り質量％である。

本発明のインナー磁気シールド素材は、表面粗さRaが0.2～3 μmである鋼帯の少なくとも一方の表面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の厚み0.1～6 μmの被膜を形成したものからなる。

鋼帯は、磁気特性に優れたものがよい。そのような鋼帯の例としては、従来よ

リインナー磁気シールドに利用されている、アルミキルド鋼、シリコンキルド鋼、アルミトレース鋼、およびシリコントレース鋼の鋼帯が挙げられる。鋼帯の厚みは、必要な強度と加工性の観点から、0.05～3.0 mmの範囲内とすることが好ましい。

ガラス管封着工程で葉状ヘマタイトの発生につながるスケールが生成するのを防止するには、鋼帯のSiおよびAl含有量（[Si]および[Al]、質量%）が下記条件を満たすことが好ましい：

$$[\text{Si}] \geq 0.02, 0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55, 0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.35.$$

この組成は、例えば、フェロシリコンおよびアルミニウムを添加したキルド鋼により得ることができる。[Si]および[Al]はより好ましくは下記条件を満たす：

$$[\text{Si}] \geq 0.05, 0.30 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.50, 0.10 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.30.$$

また、磁気特性の点から、C、Mn、PおよびSの含有量（質量%）は次の範囲内とすることが好ましい：

C：0.005 %以下、 Mn：0.4 %以下、

P：0.15%以下、 S：0.01%以下。

鋼帯に含まれるSiおよびAlは、ガラス管の封着工程に対応する酸化条件でのスケールの生成状況に影響することがわかった。Si、Alは容易に酸素と反応し、酸化物となる。この酸化物が優先的に鋼帯表面に形成されると、素材表面に供給される酸素が減少し、酸素量の多いヘマタイトではなく、黒化被膜に似たマグネタイト主体の酸化鉄被膜（スケール）が生成するのを助長する。

そのためには、[Si] + [Al]の合計量が0.25～0.55%であることが適正である。0.25%未満では葉状ヘマタイトの生成を抑制する効果が不十分であり、0.55%を超えると、マグネタイト主体のスケールは生成するが、その密着性が低下する。さらに、[Si] \geq 0.02%かつ0.05% \leq [Al] - [Si] \leq 0.35%を満たす鋼組成とすることにより、ガラス管封着工程で生成するスケールをマグネタイト主体に制御することができる。

有機樹脂被膜は、鋼帯に耐食性を付与するため、鋼帯表面の凹凸を埋めて、鋼帯表面を完全に被覆することが望ましい。そのため、0.1 μm 以上の厚みの被膜が必要である。有機樹脂被膜は一方で、ガラス管の封着工程で完全に燃焼分解さ

れることが望ましい。封着工程で除去されなかった有機樹脂被膜は、脱気工程での熱処理時に燃焼分解してガスを発生させるので、脱気効率を阻害する。封着工程で行われる、大気中450℃前後で40分程度の加熱により完全に燃焼分解できるようにするため、樹脂被膜の厚みを6 μm 以下とする。樹脂被膜の厚みは、好ましくは0.2～4 μm であり、より好ましくは0.3～3 μm である。

鋼帯の表面粗さ R_a が3 μm を超えると、表面凹凸を埋めるのに必要な樹脂被膜の厚みが大きくなる。樹脂被膜が表面凹凸を完全に埋めることができないと、耐食性が低下し、錆の発生を防止できない。一方、表面凹凸を完全に覆い尽くそうとして被膜を厚くしすぎると、封着工程でガスの発生量が増えるのみならず、前述したように、封着工程後も被膜が残存して脱気効率を阻害する可能性が高くなる。従って、 R_a が3 μm を超える表面粗さの素材では、耐食性と脱気効率を両立するように被膜厚さを制御することが難しい。

鋼帯の表面粗さが小さいと、表面凹凸を埋めるのに必要な樹脂被膜の厚みは小さくて済む。しかし、表面粗さ R_a が0.2 μm より小さいと、素材の滑りすぎや密着のため、プレス加工に悪影響が出る。プレス加工工程では、コイル状の素材を巻きほぐし、メジャーロールで送り出して適当な長さに切断した後、打ち抜き加工によりブランクを作製する。この時に素材が滑りすぎると、メジャーロールと素材間でスリップを起し、正確な長さに素材を切断することができなくなる。また、より一般的なタンデムプレス方式では、打ち抜かれたブランクを重ねてプレス加工場所に搬送し、1枚ずつ剥がしてプレス加工する。この時に素材同士が密着していると、複数枚の素材が一緒にプレス加工されるため、金型を損傷したり、規定された形状に加工できなくなる。

以上の理由で、鋼帯の表面粗さ R_a を0.2～3 μm とするが、これは好ましくは0.2～2 μm 、より好ましくは0.3～1 μm である。

有機樹脂被膜の厚み T は、鋼帯の表面粗さ R_a と相関させることが好ましい。表面凹凸を埋めて耐食性を確保するには、 T/R_a の比を0.2以上、特に0.4以上とすることが効果的である。一方、 T/R_a の比が大きくなりすぎると、スポット溶接が阻害されることが判明した。スポット溶接は、プレス加工後にインナー磁気シールドを組み立てるのに利用されることがある。有機樹脂被膜が厚すぎ

ると、溶接電流が流れなかったり（無通電溶接不良）、表面の電気抵抗が高すぎて異常発熱を生じ、溶接チップを損傷することがある。スポット溶接性は、 T/Ra の比が2.5を超えると低下しはじめ、特に T/Ra 比が4.0を超えると、著しく悪くなる。従って、 T/Ra 比は0.2~4.0の範囲とすることが好ましく、より好ましくは0.4~2.5の範囲である。

有機樹脂被膜は、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜であるので、燃焼分解した時に腐食性ガスを発生しない。この有機樹脂被膜は、プレス加工工程で剥離しないような膜強度および密着性を有し、かつ封着工程で除去されるように、大気中で450℃に加熱された時に比較的短時間で燃焼分解するものがよい。

適当な有機樹脂の例としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。

有機樹脂被膜は、深絞り加工が可能な優れたプレス加工性を付与するため、ワックスの分散粒子を含有することが好ましい。ワックスは、その平均粒径 ϕ (μm)と有機樹脂被膜の厚み T (μm)との比(ϕ/T)が、 $0.5 \leq \phi/T \leq 5$ の関係を満たす粒径のものを使用する。 ϕ/T 比が5を超えると、ワックス粒子が被膜厚みに対して大きすぎて被膜から脱落し易く、プレス加工性の向上効果が得られないばかりでなく、ワックスの脱落によって耐食性も低下する。一方、 ϕ/T 比が0.5より小さいと、ワックス粒子が小さすぎて、ワックス添加によるプレス加工性の向上効果が実質的に得られない。 ϕ/T 比は好ましくは1~3の範囲である。

ワックスの含有量は、電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が2~20%となる量とする。この面積率が2%未満ではプレス加工性の改善効果が小さく、20%を超えると素材が滑り易くなって、 Ra が小さすぎる時と同様に、素材の取扱いが困難となる。このワックスの面積率は、好ましくは5~15%の範囲である。

ワックスは、樹脂と同様の理由で、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなるものが好ましい。好ましいワックスは、ポリエチレンワッ

クス、脂肪酸アミドワックスといった合成ワックス、およびパラフィンワックスのような石油系ワックスである。

有機樹脂被膜は、ワックスに加えて、(a) 合計 2～50%の少なくとも 1 種のカップリング剤、および(b) 合計 2～80%の SiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Ni-O , Zr-O , Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも 1 種の金属酸化物、の一方または両方をさらに含有していてもよい。

カップリング剤は、加水分解性の有機基が金属に結合した有機金属化合物であり、鋼帯表面に優先的に反応して、結合する。カップリング剤は、従来は有機樹脂被膜と基材との密着性を確保するために使用されていたが、本発明では、有機樹脂被膜が適量のカップリング剤を含有すると、前述した葉状ヘマタイトの生成が抑制される。これは、カップリング剤中に含まれる金属元素が鋼帯表面を被覆することで、封着工程における過剰な酸素の供給を遮蔽し、葉状ヘマタイトの生成を抑制するのではないかと推測される。

カップリング剤は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤のいずれでもよく、2 種以上を併用することも可能である。有機樹脂被膜中のカップリング剤の含有量が 2 % 以下では、上記の効果は実質的に得られない。カップリング剤の含有量が 50% を超えると、被膜形成に用いる樹脂液の粘度が著しく増大する。カップリング剤の好ましい含有量は 3～15% である。

有機樹脂被膜に金属酸化物を添加することは、亜鉛系めっき鋼帯の表面に有機樹脂被膜を施す際に、低温域での耐食性向上の目的でシリカ（例、コロイダルシリカ）を添加することが行われてきた。本発明者らは、シリカに限らず、金属酸化物を有機樹脂被膜中に適量を分散させると、封着工程における葉状ヘマタイトの生成が抑制されることを見出した。封着工程で有機樹脂被膜が燃焼焼失する過程で、被膜中の金属酸化物は残存し、徐々に鋼帯表面を被覆する。その結果、鋼帯表面は、過剰な酸素が供給されることなく、葉状ヘマタイトの生成が抑制されるものと推測される。

このように、被膜中の金属酸化物は、ガラス管の封着工程において燃焼分解せずにインナー磁気シールド表面に残留し、封着工程における加熱により鋼帯表面

に強固に密着する。金属酸化物は、その後の工程でもガス化することはないので、CRTの寿命等に影響することはない。

金属酸化物としては、 SiO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Ni-O 、 Zr-O 、 Cr_2O_3 及び Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種を使用することができる。この金属酸化物は、ゾルまたはサブミクロン微粒子の形態で使用することが好ましい。樹脂被膜中の金属酸化物の含有量は2～80%とする。2%より少なくては、上記効果が実質的に得られず、80%より多量に金属酸化物が存在すると、被膜形成に用いる樹脂液の粘度が上昇しすぎたり、被膜密着性が低下するなどの悪影響が出てくる。金属酸化物の好ましい含有量は5～50%である。

カップリング剤および金属酸化物は、それぞれ単独で有効であるが、両者を併用するとより効果的である。

有機樹脂被膜は、着色剤で着色してもよい。着色剤は燃焼した時に腐食性ガスを発生しないものから選択する。

有機樹脂被膜は、母材鋼帯の片面だけに形成してもよいが、好ましくは両面に形成する。

次に、本発明のインナー磁気シールド素材の製造方法について説明する。

(a) 母材鋼帯とその前処理

母材となる、磁気特性がよく、好ましくはSiおよびAl含有量が前述した条件を満たす鋼種の冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯を用意する。鋼帯は、有機樹脂被覆を形成する表面の表面粗さRaが0.2～3 μm の範囲内となるように作製する。

冷延鋼帯は、熱延コイルを、連続冷間圧延機に通して、ほぼ目標の板厚まで冷間圧延することにより製造される。圧延ロールとして表面ダルロールを用いることで、冷間圧延時に鋼帯表面をダル化し、その表面粗さRaを0.2～3 μm の範囲内の所定の値に調整することができる。

冷延鋼帯の表面粗さは、後で調質圧延を行うことにより調整することもできる。また、表面粗さを比較的大きくしたい場合には、ショットブラスト等で表面粗さを付与することができる。

冷延鋼帯は、冷間圧延により繊維状に伸ばされた圧延組織を再結晶および粒成長させるために焼鈍することが好ましい。それにより、冷延鋼帯の磁気特性が向

上する。焼鈍方法は箱焼鈍と連続焼鈍のいずれでもよい。一般に、この焼鈍は、鋼帯表面の酸化が起こらないように N_2 または $N_2 + H_2$ 等の非酸化性雰囲気中で行われ、焼鈍温度は通常は $500 \sim 900$ °Cである。焼鈍後、鋼帯の平坦化やストレッチャーストレインの解消のため、および／または表面粗さの調整のため、最後に調質圧延を行うことができる。しかし、調質圧延は磁気特性を低下させるので、できるだけ軽微に行うか、あるいは行わない方が望ましい。

熱延鋼帯の場合は、熱延で生じた表面酸化膜を除去するために酸洗した鋼帯を使用する。熱延鋼帯の表面粗さは、例えば、仕上げロールの表面粗さにより調整できる。

母材鋼帯は、予め前処理してから、有機樹脂被膜を形成することが好ましい。それにより、ガラス管の封着工程での葉状ヘマタイトの生成をさらに防止することができる。その理由は、次のように推測される。

ガラス管の封着工程では、大気中で約 450 °Cに加熱されるため、インナー磁気シールドはその鋼表面が酸化される。一般に鋼表面は微視的には不均一であって、酸化しやすい部分と酸化し難い部分があるため、封着工程での酸化反応も微視的には不均一に進行する。その結果、不均一な厚みの酸化被膜が生成すると同時に、葉状ヘマタイトが成長し、外観は赤錆で粉がふいたような状態になる。この葉状ヘマタイトは、前述したように、簡単に脱落するので、CRTの寿命に悪影響を及ぼす。

前処理により鋼表面を微視的に均一にしておけば、封着工程での酸化反応も微視的に均一に進行するため、樹脂の燃焼分解で生ずる比較的穏やかな酸化環境により、葉状ヘマタイトの生成がより効果的に防止され、黒化被膜に似た黒色のマグネタイト主体の被膜が生成し易くなる。

この効果を得るため、前処理は、(1) 塩酸、硫酸、硝酸、およびこれらの酸の2種以上の混酸から選ばれた酸、または(2) Ni、Co、Fe、Zr、Sb、V、Mo、Wから選ばれた少なくとも1種の金属のイオンを含む酸性溶液、のいずれかを使用し行う。

(1) の酸による前処理は、鋼帯表面の不活性な個所を除去し、均一化する。一方、(2) の金属イオンを含む酸性溶液による前処理は、活性な個所を金属イオン

で補修し、表面を均一化する。(1) と (2) のいずれも、単独処理で効果があるが、両者を併用すれば効果はより向上する。その場合、(1) と (2) のいずれを先に実施してもよく、間に水洗を行う必要はないが、水洗することも可能である。

前処理は、(1) または (2) の溶液を鋼帯に塗布することにより行われる。塗布は、浸漬、噴霧、ロール塗布など、任意の好都合な方法で実施することができるが、最も簡便なのは浸漬である。前処理に用いる処理液の温度は、室温～85℃程度がよく、処理液濃度は、(1) の酸の場合は 0.2～3%、(2) の金属イオンを含有する酸性溶液の場合は 0.2～50%の範囲が適当である。(2) の溶液は、例えば、金属の硫酸塩、塩酸塩または硝酸塩の水溶液でよく、必要に応じて酸を添加し、溶液 pH を 2～5 の範囲に調整することが好ましい。浸漬塗布の場合の浸漬時間は 1 秒以下から 10 秒程度とすることが好ましい。

前処理した鋼帯は、水洗してから、または水洗せずに、有機樹脂被膜を形成することができる。前処理後に水洗すると、特に (1) と (2) の両方の前処理を併用した場合に、封着工程での葉状ヘマタイト生成の抑制効果が向上することがある。鋼帯の水洗は、どの場合でも、温水（例、60～90℃）を使用した湯洗とすることが効果的である。

上記前処理は、最初に鋼帯をアルカリ脱脂した後に実施することが好ましい。アルカリ脱脂は、鋼帯表面に付着している油分や汚れを落とし、樹脂を鋼帯表面に付着しやすくする。そのため、形成された有機樹脂被膜の密着性が高まる。但し、アルカリ脱脂は封着工程での酸化反応にはほとんど影響しないので、アルカリ脱脂を省略しても、封着工程で葉状ヘマタイトの生成を防止することができる。前処理が酸性の処理であるので、アルカリ脱脂した場合には、その後に鋼帯を水洗してから前処理を行う。なお、上記の前処理の後にアルカリ脱脂を行うと、前処理の効果が失われるので、アルカリ脱脂は前処理の前に行う。

鋼帯表面を微視的に均一にするために、上記前処理に代わって、鋼帯表面に下地処理として、金属めっきを施してもよい。下地に金属めっきを施すと、鋼帯表面の不均一性が解消される上、鋼帯表面が金属で被覆されるため、カップリング剤や金属酸化物を被膜に含有させるとの同様の効果もあり、葉状ヘマタイトの生成を効果的に抑制することができる。

下地処理として金属めっきを施した場合には、前述した前処理は必要ないが、めっき後に前処理を実施することも可能である。

金属めっきとしては、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金のめっきを使用することができ、めっき付着量は $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲内が適当である。この下地めっき被膜は、電気めっきにより形成することが好ましいが、無電解めっき等の他のめっき法も可能である。従来技術として説明したNiめっきとは異なり、この金属めっき後に焼鈍は行わない。

(b) 有機樹脂被膜の形成

厚み $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の有機樹脂被膜を鋼帯の少なくとも片面に形成する。有機樹脂被膜は、常法に従って、樹脂液の塗布と焼付けにより形成することが好ましい。しかし、樹脂によっては、光硬化や常温乾燥といった他の乾燥方法も採用できる。樹脂液は溶剤系でも水系でもよく、溶液型でも分散または乳化型でもよい。環境面からは水系樹脂液を使用することが好ましい。

有機樹脂被膜が、前述したワックスの分散粒子ならびに／またはカップリング剤および金属酸化物の一方もしくは両方を含有する場合には、これらの添加成分を樹脂液に添加し、分散または溶解させる。ワックスの平均粒径 ϕ および添加量は、 ϕ/T 比およびワックスの面積率が前述した範囲内になるように、被膜厚みTに応じて選択する。カップリング剤と金属酸化物の添加量は、樹脂液中の固形分(NV)に基づいて、それぞれ上記範囲内の量となるようにする。

鋼帯への樹脂液の塗布は、生産効率や被膜厚さの制御の観点から、ロール塗布とすることが多いが、カーテンフロー塗布、噴霧塗布、浸漬等の他の塗布法も採用できる。焼付けは、樹脂種に応じて被膜の硬化に必要な温度で行う。

以上の各処理工程は、母材鋼帯に対して連続的に（1ラインで）実施することが操業効率の点で好ましい。

本発明により、焼鈍が不要な、有機樹脂被膜の形成という手段によって、プレス加工が支障なく実施でき、プレス加工後も黒化処理に匹敵する十分な耐食性を示し、従って、インナーシールド素材の保管中やガラス管の封着工程に至るまでの間の錆を防止でき、ガラス管の封着工程では有害なガスの発生と、CRT寿命の低下原因となる葉状ヘマタイトの生成を防止しながら、樹脂被膜が完全に燃焼

分解される、インナー磁気シールド素材を提供することができる。

実施例

(実施例 1)

表 1 に示す組成（残部；Feおよび不可避不純物）の低炭アルミキルド鋼の熱間圧延と冷間圧延により得られた厚み0.15 mm の冷延鋼帯を、鋼帯母材として使用した。この冷延鋼帯は、連続焼鈍設備にてN₂雰囲気中で800℃×5秒保持の熱処理により焼鈍した後、調質圧延したものであった。調質圧延に使用するロールと圧延条件を変化させて表面粗さRaを調整した。

表 1

元素	C	Si	Mn	P	S
質量%	0.002	0.01	0.25	0.009	0.003

本例では、表面粗さRaが0.5 μm の冷延鋼帯に、連続ラインで、表 2 に示す前処理を施した後、その両面に樹脂液のロール塗装と焼き付けにより、厚みTが1.7 μm のウレタン系有機樹脂被膜（添加成分を含有せず）を形成して、インナー磁気シールド素材を作製した。従って、T/Ra比は3.4であった。

表 2 に記載した各処理の条件は次の通りであった：

- ・アルカリ脱脂：水酸化ナトリウム1%、60℃、2秒浸漬；
- ・湯洗：水温80℃、2秒浸漬；
- ・溶液①：硫酸1%、60℃、2秒浸漬；
- ・溶液②：硫酸ニッケル10%（pH 4）、60℃、2秒浸漬。

使用した樹脂液は、市販の水系ウレタン塗料用の樹脂液であり、塗装後の焼き付け条件は約120℃の温度で10秒間であった。焼き付け後、鋼帯を空冷し、コイルに巻いた。

得られた各鋼帯について、塗装性と赤変性を次により調査した。

塗装性

塗装焼き付けした素材の仕上がり外観を目視で観察し、塗りムラの有無を評価した。また、この素材をアルコールまたはトリクロロエチレンで超音波洗浄し、洗浄後に塗膜の脱落の有無を調べ、塗膜の密着性を評価した。

◎：塗りムラがなく、超音波洗浄で塗膜の脱落がない、

○：わずかに塗りムラが発生するが、ハジキではなく、超音波洗浄で塗膜の脱落がない、

×：ハジキが発生する著しい塗りムラとなり、超音波洗浄でも塗膜の脱落がある。

赤変性

塗装焼き付けした素材に大気中で450℃×120分の加熱処理を行い、加熱処理後の赤変（葉状ヘマトイト発生に起因）の程度を顕微鏡および目視で評価した。

◎：全く赤変しない（目視でも顕微鏡でも赤変を認識できない）、

○：ほとんど赤変しない（目視では赤変をほとんど認識できない）、

△：わずかに赤変する（目視でごくわずかな赤変を認識できる）、

×：著しく赤変する（葉状ヘマトイトが粉状になっていて、目視でも明確に赤変を確認できる）。

表 2

試験No.	塗装前の処理手順				塗装性	赤変性
1	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒	湯洗	◎	△
2	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①		◎	△
3	アルカリ脱脂⇒	湯洗			◎	×
4	アルカリ脱脂				◎	×
5	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液②⇒	湯洗	◎	△
6	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液②		◎	△
7	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒溶液②⇒	湯洗	◎	○
8	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒溶液②		◎	△～○

表 2 からわかるように、溶液①または②を用いて前処理を行うと、赤変性が改善され、溶液①と②の両方で前処理すると、赤変性がさらに改善される。従って、これらの前処理は高温酸化時の葉状マタイト（赤錆）の生成を防止する効果がある。アルカリ脱脂のみでは、葉状ヘマトイトの生成をまったく防止できない。塗装性はいずれの場合も良好である。

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして、前処理した冷延鋼帯にウレタン系有機樹脂被膜を形成した。使用した冷延鋼帯、前処理方法、および樹脂被膜厚みは実施例 1 と同様であった。表 3 には、実施例 1 と同様にして評価した塗装性と赤変性の試験結果も示す。

本例では、前処理は表 3 に示す手順で実施し、有機樹脂被膜としては、表 3 に示すように、下記の 4 種類を形成した。

- ・有機樹脂 A のみ (A) 、
- ・樹脂中にカップリング剤 B を含有 (A + B) 、
- ・樹脂中に金属酸化物 C を含有 (A + C) 、
- ・樹脂中にカップリング剤 B と金属酸化物 C の両方を含有 (A + B + C) 、

有機樹脂 A は、実施例 1 で使用したのと同じ市販の水系ウレタン系塗料用の樹脂であり、カップリング剤 B はシランカップリング剤 (γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) であり、金属酸化物 C はコロイダルシリカであった。添加量は、樹脂液中の全固形分に基づいて、B が 20%、C が 30% であった。

表 3

試験 No.	塗装前の処理手順				有機樹脂被膜	塗装性	赤変性
1	アルカリ 脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒	湯洗	A	◎	△
					A + B	◎	○
					A + C	◎	○
					A + B + C	◎	◎
3	アルカリ 脱脂⇒	湯洗			A	◎	×
					A + B	◎	△
					A + C	◎	△
					A + B + C	◎	○～△
5	アルカリ 脱脂⇒	湯洗⇒	溶液②⇒	湯洗	A	◎	△
					A + B	◎	○
					A + C	◎	○
					A + B + C	◎	◎
7	アルカリ 脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒ 溶液②⇒	湯洗	A	◎	○
					A + B	◎	◎
					A + C	◎	◎
					A + B + C	◎	◎

表3から、有機樹脂被膜がカップリング剤Bまたは金属酸化物Cの一方を含有すると、赤変性（葉状ヘマトイトの生成防止）が改善され、BとCの両方を含有すると赤変性がさらに改善されることがわかる。その結果、酸溶液(1)または酸性水溶液(2)による前処理を行わない、アルカリ脱脂のみの鋼帯に有機樹脂被膜を形成した場合でも、赤変性が改善される。

赤変性が最も良好な◎であったサンプルについて、赤変性試験で加熱処理された試験片の表面被膜の状況をX線回折により調べた。その結果、X線回折図には、マグネタイト(Fe_3O_4) および地鉄(Fe)に帰属される回折ピークのみが現れ、加熱処理でマグネタイト主体の被膜が生成したことが確認された。

(実施例3)

表2および3の試験No.1に記載のA+B+Cの有機樹脂被膜の条件に、さらに各種粒径のワックスを異なる量で添加して、有機樹脂被膜を形成した。

即ち、表面粗さ0.5 $\mu\text{m Ra}$ の冷延鋼帯を、アルカリ脱脂⇒湯洗⇒溶液①（硫酸溶液）塗布⇒湯洗の順で連続的に前処理した。その後、同じライン内で、樹脂液をロール塗装した後、実施例1と同様に焼き付けて、異なる厚みの樹脂被膜を形成した。使用した樹脂液は、実施例1で使用したのと同じ市販の水系ウレタン系樹脂液であった。この樹脂液に、ワックスに加えて、樹脂液中の全固形分に基づいて、実施例2と同じ種類および量で、シランカップリング剤とコロイダルシリカを添加した。

表4に、使用したワックスの平均粒径(ϕ)、有機樹脂被膜の厚み(T)、 ϕ/T の比、ワックス粒子が占める面積率(D)、および深絞りである円筒絞り試験で評価したプレス加工性の結果を示す。

ワックス粒子が占める面積率(D)は、有機樹脂被膜の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察して測定したワックスの面積率である。

円筒絞り試験は、パンチ径50 mm、パンチ肩R 2 mm、ダイス肩R 2 mm、しわ押さえ力500 kgf、絞り比1.8で実施し、問題なく加工できる場合を○、割れる場合を×と評価した。

表 4

供試材	ワックス 粒径 ϕ (μm)	被膜厚み T (μm)	ϕ/T	ワックス 面積率D (%)	深絞り プレス 加工性
A	1.0	0.5	2	10	○
B	0.5	0.2	5	9	○
C	2.0	4.0	0.5	11	○
D	1.0	2.5	0.4*	10	×
E	0.5	1.7	0.3*	8	×
F	4.0	0.7	5.7*	10	×
G	1.0	0.7	1.4	10	○
H	1.0	0.7	1.4	2	○
I	1.0	0.7	1.4	20	○
J	1.0	0.7	1.4	1*	×
K	1.0	0.7	1.4	22*	×

*好ましい範囲外

表4から、ワックスの ϕ/T 比が0.5～5の範囲内で、被膜表面のワックスの面積率が2～20%の範囲内であると、鋼帯は深絞り可能な優れたプレス加工性を示すことがわかる。

(実施例4)

表面粗さの異なる各種の冷延鋼帯を、実施例1の表2の試験No.7に従って、アルカリ脱脂⇒湯洗⇒溶液①（硫酸溶液）塗布⇒溶液②（硫酸ニッケル溶液）塗布⇒湯洗の順で連続処理した。その後、同じライン内で、樹脂液をロール塗装した後、実施例1と同様に焼き付けて、鋼帯表面に有機樹脂被膜を形成した。

使用した樹脂液は、ウレタン系樹脂液またはウレタン系とアクリル系の混合樹脂液であり、市販の水系塗料用樹脂液を利用した。一部の樹脂液には、金属酸化物としてシリカゾルを添加した。

表5に、冷延鋼帯の表面粗さRa、樹脂種、樹脂被膜厚み（T）およびT/Raの比を示す。

これらの鋼帯のプレス加工性、スポット溶接性、耐食性、および被膜燃焼性を

、次のようにして調査した。これらの試験結果も表5に併記する。

従来例として上述したNiめっき後に焼鈍してNi-Fe拡散層を形成した材料（Niめっき+焼鈍）と、3工程の熱処理でFeO主体の黒化被膜を形成した材料（FeO主体の黒化被膜）についても同様に試験した。従来例の試験結果も表5に併記する。

プレス加工性

アンコイラーを備えたプレス加工設備を使用し、コイル巻きされた鋼帯をメジャーロールで送りだしながら、打ち抜きと曲げ加工金型または絞り加工金型によるプレス加工を行なった。

従来材以外の試験では、このプレス加工時の材料の送り出し時のメジャーロールでの滑りや、打ち抜き加工されたブランクの剥離性（重ねた状態で搬送されたブランクが密着して剥がれず、複数枚のブランクが重なったままプレス加工機に搬送されてしまうかどうか）により、プレス加工性を次のように評価した。

○：メジャーロールで材料を送り出す際に滑りを起こさずに所定の長さの材料を送り出すことができ、打ち抜き加工後のブランクの剥離性が良好で、一連のプレス加工工程において全く問題が発生しない；

△：メジャーロールで材料を送り出す際の滑りはないが、打ち抜き加工後に複数枚のブランクがプレス加工機に搬送されるトラブルが発生する傾向がある；

×：メジャーロールで材料を送り出す際に滑りが発生し、一連のプレス加工工程を安定して操業できない。

従来材の場合、プレス加工の問題点は、搬送時の滑りやブランクのくっつきではなく、被膜が硬すぎて金型の摩耗による金型寿命の低下である。そのため、連続打ち抜き加工における金型の摩耗の程度を、ブランクの切断断面の「かえり」高さの観点から、冷延鋼板と比較することで、プレス加工性を評価した。ブランクの切断断面の「かえり」高さは、加工を繰り返すと高くなっていくが、一般の冷延鋼板と比較して、この「かえり」高さの変化が、冷延鋼板と実質的に差異がない場合を○、冷延鋼板より少し速くなる場合を△、冷延鋼板より明らかに速くなる場合を×、と評価した。

スポット溶接性

ユーザーが使用する平均的な条件として、下記の条件で連続スポット溶接を行い、溶接の状態（無通电の有無、チリの発生、大きさ、連続打点時の電極チップの損耗等）を調べた。

チップ：上下共、先端形状は 5 mm 径の球頭、純Cu製

荷重： 5 kgf

電流： 600 A

サイクル： 6 サイクル

結果は、正常に通電してナゲットを形成し、チップの損耗が少ない、正常に溶接できる打点数により、次のように判定した。

○：10000 打点以上、

△：5000～10000 打点、

×：5000打点未満。

耐食性

鋼帯を 50 mm × 100 mm の大きさに切断して得た試験片を、表面に一般的な鋼板用防錆油（鋳油系）を塗布してから標準的な条件下で脱脂洗浄した後、大気暴露試験に供した。大気暴露試験は、雨などで試験片が濡れない環境で 30 日間実施した。30 日後の試験片の錆発生状況により、次のように耐食性を判定した。

○：錆が全く発生しない、

△：やや点錆が発生

×：かなりの錆が発生。

試験期間を 30 日としたのは、高温酸化されるインナー磁気シールド等のの生産工程では、何らかの事故が無い限りは、それ以上の保管期間を必要としないことと、大気暴露試験の環境が、実際の使用現場の環境より腐食性の高い状態であるためである。

被膜燃焼性

上記と同じ試験片の表面に一般的な鋼板用防錆油（鋳油系）を塗布してから、冷延鋼板が脱脂しうる範囲で可及的に短い脱脂洗浄時間で脱脂洗浄を行った。その後、大気雰囲気中で 450 °C に 40 分間加熱した。この加熱条件は、ガラス管の封着工程を想定して設定したものである。加熱後の試験片の表面の樹脂の残存を、EP

MAによる分析で判定した。また、上記加熱処理中のガス発生量を経時的に測定し、封着工程中にガスの発生が終了するかどうかを確認すると共に、ガスサンプルをTG-MS 法およびPyro-GC-MS法により分析して、S、Cl、F等を含有する腐食性ガスの発生の有無についても調べ、次のように判定した。

○：上記条件での加熱処理後に樹脂が残存せず、加熱処理中にガスの発生が終了し、かつ腐食性ガスの発生がなかった場合、

×：樹脂の残存が認められるか、加熱処理中にガスの発生が終了しなかったか、または腐食性ガスが発生した場合。

従来材については、被膜が燃焼しないので、樹脂の残存以外の特性、即ち、加熱処理中のガス発生の終了と腐食性ガス発生の有無により、上記と同様に評価した。

表 5

試験 No	表面粗さ Ra (μm)	有機樹脂皮膜 (厚み: μm)			プレス 加工性	スポット 溶接性	耐 食 性	燃被 焼膜 性
		樹脂種	厚み T	T/Ra				
1	0.21	ウレタン系	2.20	10.48*	○	×	○	○
2	0.42	"	2.00	4.76*	○	×	○	○
3	0.80	"	2.30	2.88	○	△	○	○
4	0.97	"	2.30	2.37	○	○	○	○
5	1.20	"	2.10	1.75	○	○	○	○
6	3.00	"	2.00	0.67	○	○	○	○
7	0.23	"	0.30	1.30	○	○	○	○
8	0.95	"	1.50	1.58	○	○	○	○
9	1.21	"	3.20	2.64	○	△	○	○
10	1.15	"	5.00	4.35*	○	×	○	○
11	0.92	"	0.80	0.87	○	○	○	○
12	1.77	"	3.20	1.81	○	○	○	○
13	0.85	ウレタン+アクリル系	0.90	1.06	○	○	○	○
14	1.52	ウレタン+アクリル系	2.80	1.84	○	○	○	○
15	1.10	ウレタン系+SiO ₂ (5%)	2.20	2.00	○	○	○	○
16	0.97	ウレタン系+SiO ₂ (50%)	1.90	1.96	○	○	○	○
17	0.12*	ウレタン系	2.00	16.67*	×	×	○	○
18	0.17*	"	2.20	12.94*	△~×	×	○	○
19	0.85	"	0.10	0.12*	○	○	×	○
20	0.92	"	5.70	6.20*	○	×	○	×
21	0.87	"	6.80*	7.82*	○	×	○	×
22	0.45	冷延鋼板裸	0*	0*	○	○	×	○
23	0.65	ウレタン系	0.07	0.10*	○	○	×	○
24	0.52	"	0.06	0.12*	○	○	×	○
25	0.43	"	0.06	0.15*	○	○	×	○
26	0.77	"	0.08	0.10*	○	○	×	○
27	0.50	"	0.15	0.30	○	○	△	○
28	0.44	"	0.15	0.35	○	○	△	○
29	0.41	"	0.16	0.38	○	○	△	○
30	0.32	"	0.06	0.20	○	○	△	○
31	0.20	"	0.05	0.25	○	○	△	○
32	0.39	"	0.18	0.45	○	○	○	○
33	0.47	"	0.23	0.48	○	○	△	○
34	0.25	"	0.15	0.60	○	○	○	○
35	0.22	"	0.12	0.55	○	○	○	○
36	0.38	"	0.25	0.67	○	○	○	○
37	0.47	"	0.29	0.62	○	○	○	○
38	0.41	"	0.21	0.52	○	○	○	○
39	0.81	"	2.43	3.00	○	△	○	○
40	0.52	"	1.72	3.30	○	△	○	○
41	0.33	"	1.16	3.50	○	△	○	○
42	0.41	"	1.64	4.00	○	△	○	○
43	3.32*	"	2.10	0.63	○	○	×	○
44	0.82	Niめっき+焼鈍	—	—	△	△	△	×
45	0.57	FeO 主体の黒化被膜	—	—	×	△	×	×

*好ましい範囲外

表5からわかるように、鋼帯の表面粗さが $0.2\ \mu\text{m Ra}$ より小さいとプレス加工性が劣化し、 $3\ \mu\text{m Ra}$ より大きいと耐食性が劣化する。スポット溶接性は、 T/Ra 比が2.5より大きくなると低下し始め、4より大きくなると著しく悪くなる。 T/Ra 比が0.4より小さいと、耐食性が低下しはじめ、特に T/Ra 比が0.2未満であると耐食性が著しく低下する。

有機樹脂被膜に金属酸化物を含有させると、実施例1に示したように高温酸化時の赤変性が改善されるが、本例で調べた特性に関して、金属酸化物が特性を阻害することはなかった。

(実施例5)

表6に示す組成（残部：Feおよび不可避不純物）の低炭アルミキルド鋼a～eを用いて、熱間圧延と冷間圧延により、表面粗さ $0.5\ \mu\text{m Ra}$ 、厚み $0.15\ \text{mm}$ の冷延鋼帯を得た。この冷延鋼帯を連続焼鈍設備にて N_2 雰囲気中で $800\ ^\circ\text{C} \times 5$ 秒保持の熱処理により焼鈍した。

この冷延鋼帯を、表2の試験No.3に従って、アルカリ脱脂⇒湯洗の手順で前処理した。各処理条件は実施例1と同様であった。

前処理した冷延鋼帯の両面に、実施例1と同様にして厚み $1.7\ \mu\text{m}$ のウレタン系有機樹脂被膜を形成して、インナー磁気シールド素材を作製した。

上で得た素材の試験片に対して、実施例1の赤変性試験と同様に熱処理（大気中 $450\ ^\circ\text{C}$ で120分間）を施し、熱処理で生成したスケールの密着性を透明プラスチック粘着テープでの剥離試験により次の基準で評価した。また、外観の赤変性を上記実施例1と同様の基準で評価した。それらの結果も表6に併せて示す。

スケールの密着性

○：スケールの密着が良好で、全く剥離しない、

△：わずかに剥離する場合がある、

×：層間剥離が発生し、スケールがフィルム状に剥離する。

表 6

記 号	鋼 組 成 (質量%)								密 着 性	赤 変 性
	C	Si	Mn	P	S	Al	Si+Al	Al-Si		
a	0.002	0.1	0.27	0.09	0.003	0.3	0.4	0.2	○	○
b	0.003	0.005*	0.27	0.08	0.005	0.001	0.006*	-0.004*	○	×
c	0.003	1.0	0.26	0.10	0.003	0.001	1.001*	-0.999*	×	○
d	0.002	0.15	0.28	0.09	0.004	0.1	0.25	-0.05*	△	△
e	0.002	0.3	0.27	0.09	0.004	0.35	0.65*	0.05	×	○~△

*好ましい範囲外

表 6 から、鋼組成が、本発明の好適態様に従って、下記条件:

$[\text{Si}] \geq 0.02$ 、 $0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55$ 、 $0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.3$

の全てを満たすと、高温酸化時に密着性がよく、マグネタイト主体の酸化鉄被膜(スケール)が生成することがわかる。

請 求 の 範 囲

1. 鋼帯の少なくとも一方の表面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜を有する、カラー受像管内に設置されるインナー磁気シールドを製作するためのインナー磁気シールド素材であって、

前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さ R_a が $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、前記有機樹脂被膜の厚み T が $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、 T/R_a の比が $0.2 \sim 4.0$ の範囲内であることを特徴とするインナー磁気シールド素材。

2. 鋼帯の少なくとも一方の表面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜を有する、カラー受像管内に設置されるインナー磁気シールドを製作するためのインナー磁気シールド素材であって、

前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さ R_a が $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、前記有機樹脂被膜の厚み T が $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、この被膜はワックスの分散粒子を含有し、ワックスの平均粒径 ϕ と被膜厚み T との比 ϕ/T が $0.5 \sim 5$ であり、被膜中のワックスの含有量が、電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が $2 \sim 20\%$ となる量であることを特徴とする、インナー磁気シールド素材。

3. T/R_a の比が $0.2 \sim 4.0$ の範囲内である、請求項2記載のインナー磁気シールド素材。

4. 有機樹脂被膜が、(a) 合計 $2 \sim 50$ 質量%の少なくとも1種のカップリング剤、および(b) 合計 $2 \sim 80$ 質量%の SiO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Ni-O 、 Zr-O 、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種の金属酸化物、の一方または両方を含有する、請求項1～3のいずれかに記載のインナー磁気シールド素材。

5. 有機樹脂が大気中 450°C 以下の加熱で燃焼分解するものである、請求項1～3のいずれかに記載のインナー磁気シールド素材。

6. 鋼帯のSiおよびAl含有量（[Si]および[Al]、質量%）が下記条件を満たす、請求項1～3のいずれかに記載のインナー磁気シールド素材：

$$[\text{Si}] \geq 0.02, 0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55, 0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.35.$$

7. 鋼帯が、有機樹脂被膜の下地として、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金の付着量 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のめっき被膜を有する、請求項1～3のいずれかに記載のインナー磁気シールド素材。

8. 冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯の少なくとも一方の表面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜を形成することからなるインナー磁気シールド素材の製造方法であって、前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さRaが $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、前記有機樹脂被膜の厚みTが $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、 T/Ra の比が $0.2 \sim 4.0$ の範囲内であることを特徴とする方法。

9. 冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯の少なくとも一方の表面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜を形成することからなるインナー磁気シールド素材の製造方法であって、前記少なくとも一方の鋼帯表面の表面粗さRaが $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、前記有機樹脂被膜の厚みTが $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、この有機樹脂被膜はワックスの分散粒子を含有し、ワックスの平均粒径 ϕ と被膜厚みTとの比 ϕ/T が $0.5 \sim 5$ であり、被膜中のワックスの含有量が、電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が $2 \sim 20\%$ となる量であることを特徴とする方法。

10. T/Ra の比が $0.2 \sim 4.0$ の範囲内である、請求項9記載の方法。

11. 有機樹脂被膜が、(a) 合計 $2 \sim 50$ 質量%の少なくとも1種のカップリング剤、および(b) 合計 $2 \sim 80$ 質量%の SiO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Ni-O 、 Zr-O 、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種の金属酸化物、の一方または両方を含有する、請求項8～10のいずれかに記載の方法。

12. 冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯に、前記被膜の形成前に、(1) 塩酸、硫酸、硝酸、およびこれらの酸の2種以上の混酸から選ばれた酸、ならびに(2) Ni、Co、Fe、Zr、Sb、V、Mo、Wから選ばれた少なくとも1種の金属のイオンを含む酸性溶液、の一方または両方を塗布する前処理を施す、請求項8～10のいずれかに記載の方法。

13. 冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯に、前記被膜の形成前に、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金のめっきを施して、付着量 0.1～20 g/m² のめっき被膜を形成する、請求項8～10のいずれかに記載の方法。

14. 請求項1～3のいずれかに記載のインナー磁気シールド素材から、黒化処理を経ずに製作されたインナー磁気シールド。

15. 請求項14に記載のインナー磁気シールドを備える、カラー受像管。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/08077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C26/00, H01J29/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C26/00, H01J29/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/26387 A1 (SAMUSUNG DISPLAY DEVICES CO.), 24 July, 1997 (24.07.97), & JP 2000-504472 A	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2003 (24.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 26/00, H01J 29/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 26/00, H01J 29/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2003年

日本国登録実用新案公報 1994—2003年

日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 97/26387 A1 (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO.) 1997. 07. 24 & JP 2000—504472 A	1—15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100—8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03—3581—1101 内線 3423